PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07C 255/23, 255/30, 255/41, C09K 15/16 — A2

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 96/15102**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Mai 1996 (23.05.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04312

(22) Internationales Anmeldedatum: 3. November 1995 (03.11.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 40 055.1	10. November 1994 (10.11.94)	DE
195 19 895.6	31. Mai 1995 (31.05.95)	DE

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: HOLDERBAUM, Martin [DE/DE]; Maudacher Strasse 366, D-67065 Ludwigshafen (DE). AUMÜLLER, Alexander [DE/DE]; Rieslingweg 25, D-67435 Neustadt (DE). TRAUTH, Hubert [DE/DE]; Milanstrasse 6, D-67373 Dudenhofen (DE). VOIT, Guido [DE/DE]; Zentgrafenstrasse 41, D-69198 Schriesheim (DE). SPERLING, Karin [DE/DE]; Im Kirchenstück 12, D-67433 Neustadt (DE). KRAUSE, Alfred [DE/DE]; Im Sankt-Klara-Klosterweg 2d, D-67346 Speyer (DE).

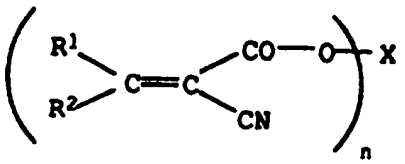
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: 2-CYANOACRYLIC ACID ESTERS

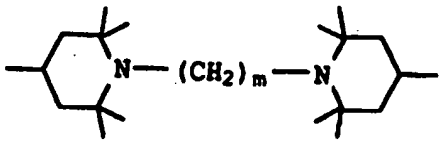
(54) Bezeichnung: 2-CYANACRYLSÄUREESTER

(57) Abstract

Described are 2-cyanoacrylic acid esters (I) in which the groups are defined as follows: R^1 and R^2 are hydrogen or a group with an isocyclic or heterocyclic ring system having at least one iso-aromatic or hetero-aromatic nucleus, whereby one of the groups R^1 and R^2 must be different from hydrogen, n is from 2 to 10, X in the case when n = 2 is a group of the formula (II) in which m is from 2 to 8, X in the case when n > 2 is an n-hydric aliphatic or cycloaliphatic polyol group with 3 to 20 C-atoms, whereby the cycloaliphatic polyol group may include 1 to 2 hetero-atoms and the aliphatic polyol group may include up to 8 non-adjacent oxygen atoms, sulphur atoms, imino groups or C_1-C_4 alkylimino groups in the carbon chain. Compounds of the formula (I) are suitable for use as light-protection agents.



(I)



(II)

(57) Zusammenfassung

Neue 2-Cyanacrylsäureester (I), wobei die Reste folgende Bedeutung haben: R^1 und R^2 Wasserstoff oder ein Rest mit einem iso- oder heterocyclischen Ringsystem mit mindestens einem iso- oder heteroaromatischen Kern, wobei einer der Reste R^1 oder R^2 von Wasserstoff verschieden sein muß, n = 2 bis 10, X für n = 2 ein Rest der Formel (II), wobei m = 2 bis 8 ist, X für n > 2 der Rest eines n-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols mit 3 - 20 C-Atomen, wobei ein cycloaliphatischer Rest auch 1 bis 2 Heteroatome enthalten kann und ein aliphatischer Rest durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome, Imino- oder C_1-C_4-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann. Die Verbindungen (I) dienen als Lichtschutzmittel.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

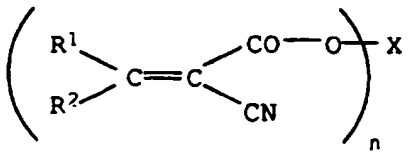
Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

2-Cyanacrylsäureester

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 2-Cyanacrylsäureester der Formel I,

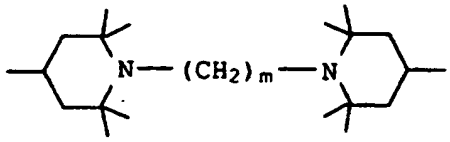


I

in der die Reste R^1 und R^2 Wasserstoff oder einen Rest mit einem iso- oder heterocyclischen Ringsystem mit mindestens einem iso- oder heteroaromatischen Kern bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R^1 oder R^2 von Wasserstoff verschieden sein muß,

n einen Wert von 2 bis 10 hat und

X für den Fall, daß n = 2 ist, einen Rest der Formel II



II

bedeutet, wobei m einen Wert von 2 bis 8 hat und

X für den Fall, daß n >2 ist, den Rest eines n-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols mit 3 - 20 C-Atomen bezeichnet, wobei ein cycloaliphatischer Rest auch 1 bis 2 Heteroatome enthalten kann und ein aliphatischer Rest durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome, Imino- oder C_1-C_4-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I, ihre Verwendung als Lichtschutzmittel oder Stabilisatoren für organische Materialien, insbesondere für kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, Kunststoffe oder Lacke sowie organische Materialien, welche die Verbindungen I enthalten.

Aus der US-A 3 215 725 und der DE-A 41 22 475 sind 2-Cyanacrylsäureester von einwertigen und zweiwertigen Alkoholen als Lichtschutzmittel für Kunststoffe und Lacke bekannt.

Diese Verbindungen haben jedoch den anwendungstechnischen Nachteil einer relativ hohen Flüchtigkeit. Da sie außerdem mit vielen organischen Materialien, insbesondere mit Polyolefinen nur bedingt verträglich sind, neigen sie vor allem bei Wärmelagerung zur Migration und darauf beruhenden Ausschwitzeffekten.

Es war daher Aufgabe der Erfindung, diesen Nachteilen durch neue Stabilisatoren vom Typ der 2-Cyanacrylsäureester abzuhelfen.

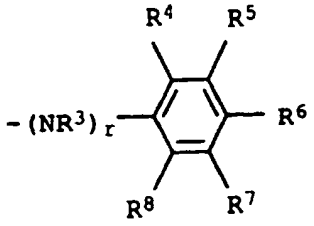
Demgemäß wurden die eingangs definierten 2-Cyanacrylsäureester der allgemeinen Formel I gefunden.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, ihre Verwendung als Lichtschutzfaktoren oder Stabilisatoren von organischen Materialien sowie organische Zubereitungen, die diese Verbindungen als Stabilisatoren enthalten, gefunden.

Wenn die Reste R^1 und R^2 ungleich sind, können die 2-Cyanacrylsäureestergruppen von I sowohl in der cis- als auch in der trans-Form vorliegen. Bei der Herstellung der Verbindungen entstehen meist Gemische dieser Isomeren. Eine Trennung dieser Isomeren ist möglich, jedoch für die meisten anwendungstechnischen Zwecke nicht erforderlich.

Als organische Reste für R^1 bzw. R^2 kommen allgemein Ringstrukturen in Betracht, die mindestens einen iso- oder heteroaromatischen Kern enthalten, der vorzugsweise direkt an das 3-C-Atom der Acrylsäuregruppierung gebunden ist, aber auch über aliphatische oder cycloaliphatische Gruppierungen sowie über ein Brückenglied $-NR^3-$ mit diesem C-Atom verknüpft sein kann.

Bevorzugt steht R^1 bzw. R^2 für einen Rest der Formel III



III

worin R^3 Wasserstoff oder C_1-C_{10}-Alkyl bedeutet, r für die Zahl 0 oder 1 steht und R^4 bis R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Mono(C_1-C_4-alkyl)amino, Di(C_1-C_4-alkyl)amino, Hydroxy, C_1-C_8-Acyl, C_1-C_8-Acyloxy, C_1-C_{18}-Alkoxy, C_1-C_{12}-Alkoxycarbonyl, C_3-C_6-Cycloalkyl oder C_3-C_6-Cycloalkoxycarbonyl bezeichnen.

Als Reste R^3 kommen neben Wasserstoff C_1-C_{10}-Alkylreste in Betracht wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl- sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, tert.-Pentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, iso-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl und iso-Decyl.

Sind eine oder mehrere der Reste R^4 bis R^8 C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Acyl, C_1-C_{18}-Alkoxy oder C_1-C_{12}-Alkoxycarbonyl, so können die darin enthaltenen Alkylreste beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, tert.-Pentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl oder 2-Ethylhexyl sein.

Als längerkettige Alkylreste in C_1-C_{18}-Alkoxy bzw. C_1-C_{12}-Alkoxycarbonylgruppen kommen z.B. Nonyl, 2-Methylnonyl, Isononyl, 2-Methyloctyl, Decyl, Isodecyl, 2-Methylnonyl, Undecyl, Isoundecyl, Dodecyl, Isododecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl und Octadecyl in Betracht. (Die Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Carbonylverbindungen ab; vgl. dazu Ullmann's Encyklopedia of Industrial Chemistry, 5 th Edition, Vol. A1. Seiten 290-293, sowie Vol. A10, Seiten 284 und 285).

Als C_3- bis C_6-Cycloalkylreste eignen sich beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Methylcyclopentyl oder Cyclohexyl. Diese Cycloalkylgruppen sind auch geeignete Reste in C_3- bis C_6-Cycloalkylcarbonylgruppen.

Bevorzugte 2-Cyanacrylsäureester I sind solche, in denen R^3 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet.

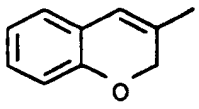
Weiterhin sind solche 2-Cyanacrylsäureester I bevorzugt, in denen bis zu drei, besonders bevorzugt einer der Reste R^4 bis R^8 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Chlor, Cyano, Hydroxy, Acetyl, C_1-C_5-Alkoxy, C_1-C_8-Alkoxycarbonyl oder Cyclohexoxycarbonyl und die übrigen dieser Reste Wasserstoff bedeuten.

Besonders bevorzugt sind solche 2-Cyanacrylsäureester I, in denen R^6 eine Hydroxy-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Isopropoxy-, Butoxy-, Isobutoxy-, sec-Butoxy- oder tert.-Butoxygruppe bedeutet, da derartige 4-substituierte Phenylgruppen zum stabilisierenden Effekt der Verbindungen beitragen. Aus dem gleichen Grund sind auch solche 2-Cyanacrylsäureester besonders bevorzugt, in denen R^5 und/oder R^7 Wasserstoff, eine Methyl- oder tert.-Butylgruppe bedeuten, insbesondere, wenn R^6 eine Hydroxylgruppe bedeutet.

Unter den erfindungsgemäßen Verbindungen I sind diejenigen bevorzugt, in denen r = 0 ist.

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Verbindungen bevorzugt, in denen R^1 oder R^2 Wasserstoff bedeutet, diejenigen, in denen R^1 und R^2 gleiche Reste sind, sowie diejenigen, in denen einer der Reste R^1 oder R^2 für Phenylamino, p-Tolylamino, p-Methoxy- oder p-Ethoxycarbonylphenylamino und der andere für Wasserstoff steht.

Ein weiterer bevorzugter Rest für R^1 bzw. R^2 ist der Chromanrest Ib

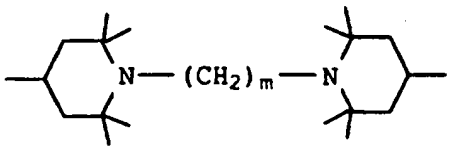


Ib

bzw. seine substituierten Derivate, da auch diese die stabilisierende Wirkung der Verbindungen I verstärken.

Als weitere Reste R^1 bzw. R^2 kommen heterocyclische Gruppen wie substituierte oder unsubstituierte Thiophenyl-, Furfuryl- und Pyridylreste in Betracht.

Ist n = 2 steht X für einen Rest der Formel II

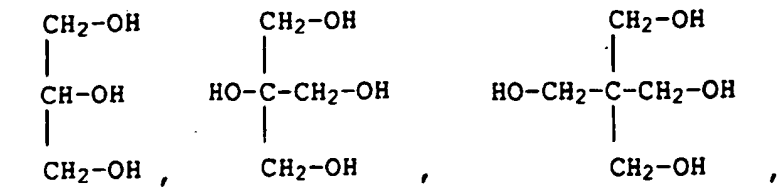


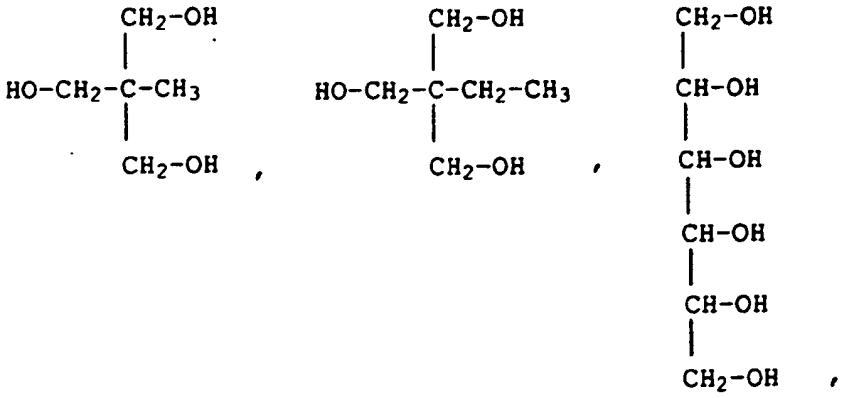
II

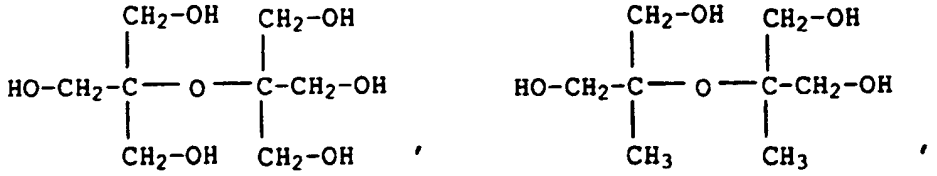
wobei m einen Wert von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6 bedeutet, besonders bevorzugt jedoch für 2 steht.

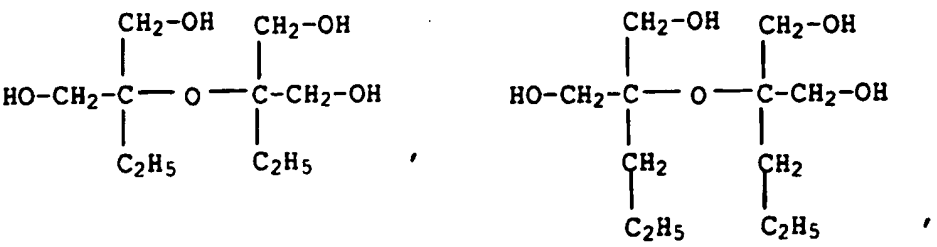
Wenn n >2 ist, steht X für den Rest eines n-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkohols. Diese Alkohole können linear oder verzweigt sein, und ihre C-Ketten können durch ein oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Iminogruppen (-NH-) oder C_1-C_4-Alkyliminogruppen unterbrochen sein.

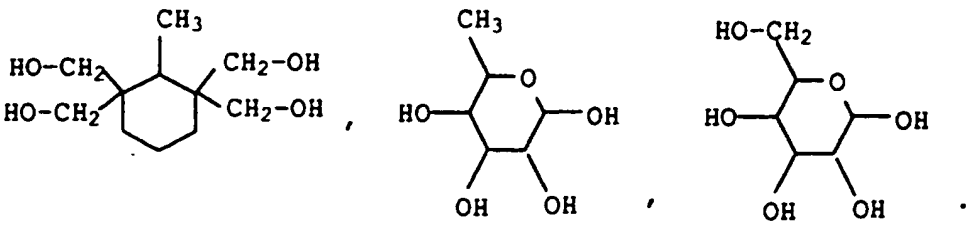
Die Gruppierung X leitet sich vorzugsweise von folgenden bekannten Polyolen ab:



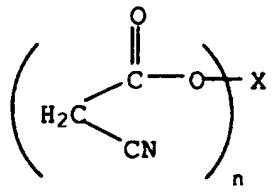






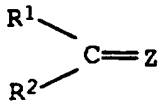


Die 2-Cyanacrylsäureester der Formel I, in denen R^1 und R^2 nicht über ein Stickstoffatom an das ß-C-Atom gebunden sind, sind vorzugsweise durch Umsetzung von Cyanessigsäureestern der allgemeinen Formel III



III

mit n mol einer Verbindung (IV)

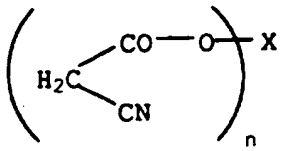


IV

unter den Bedingungen der Knoevenagel-Kondensation erhältlich. Die Umsetzung kann z.B. in aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Xylol durchgeführt werden (s. z.B. Organikum, Ausgabe 1976, S. 572). Bevorzugt werden jedoch polare organische Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Trialkylorthoformiat oder Alkohole wie n-Propanol, n-Butanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Ethylenglykolmonomethylether, Cyclohexanol oder ähnliche Verbindungen verwendet. Bilden die verwendeten Ausgangsverbindungen bereits eine flüssige Mischung, kann auf ein zusätzliches Lösungsmittel verzichtet werden. Die Reaktionstemperaturen liegen bevorzugt zwischen 20 und 180°C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 150°C. Der Druck ist bevorzugt normaler Atmosphärendruck. In Abhängigkeit von der Reaktivität der eingesetzten Verbindung IV ist die Verwendung eines Katalysators bzw. eines Katalysatorgemisches vorteilhaft. Als Katalysatoren eignen sich z.B. Ammoniumacetat, Piperidin und ß-Alanin und deren Acetate.

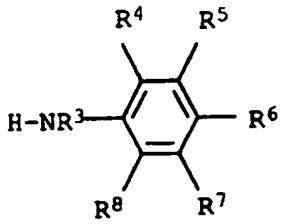
Als Katalysatoren für die Umsetzung können bei sehr langen Reaktionszeiten zusätzlich Lewis-Säuren wie $AlCl_3$, $ZrCl_4$, $TiCl_4$ oder vor allem $ZnCl_2$ in den hierfür üblichen Mengen verwendet werden.

Die 2-Cyanacrylsäureester der Formel I, in denen r = 1 ist, d.h., in denen ein Rest R^1 oder R^2 über ein Stickstoffatom an das ß-C-Atom gebunden ist, lassen sich vorteilhaft herstellen, indem man einen Cyanessigsäureester der allgemeinen Formel IV



IV

mit einem aromatischen Amin der Formel Va



Va

in Gegenwart von Trialkylorthoformiat umsetzt. Als Trialkylorthoformiate haben sich z.B. Trimethylorthoformiat und Triethylorthoformiat bewährt.

Die Cyanessigester II können beispielsweise durch Umsetzung von Cyanessigsäure oder deren Estern mit den entsprechenden Polyolen $X(OH)_n$ in Gegenwart eines Katalysators wie Borsäure, Na_2CO_3 oder K_2CO_3 oder Tetrabutylorthotitanat vorzugsweise in Toluol oder Xylol hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich in hervorragender Weise zum Stabilisieren von organischen Materialien gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme.

Als Kunststoffe, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen I stabilisiert werden können, seien beispielsweise genannt:

Polymere von Mono- und Diolefinen, wie z.B. Polyethylen niedriger oder hoher Dichte, Polypropylen, lineares Polybuten-1, Polyisopren, Polybutadien sowie Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen oder Mischungen der genannten Polymeren;

Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere;

Polystyrol sowie Copolymere von Styrol oder α-Methylstyrol mit Dienen und/oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril (SAN), Styrol-Ethylmethacrylat, Styrol-Butadien-Ethylacrylat, Styrol-Acrylnitril-Methacrylat, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) oder Methylmethacrylat-Butadien-Styrol (MBS);

Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid sowie deren Copolymere;

Polymere, die sich von α,β-ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile;

Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. von deren Acrylderivaten oder Acetalen ableiten, z.B. Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat;

Polyurethane, Polyamide, Polyharnstoffe, Polyphenylenether, Polyester, Polycarbonate, Polyoxymethylene, Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

Weiterhin können mit den erfindungsgemäßen Verbindungen I Lacküberzüge stabilisiert werden, z.B. Industrielackierungen. Unter diesen sind Einbrennlackierungen, unter diesen wiederum Fahrzeuglackierungen, vorzugsweise Zweischichtlackierungen, besonders hervorzuheben.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I können in fester oder gelöster Form dem Lack zugesetzt werden. Ihre gute Löslichkeit in Lacksystemen ist dabei von besonderem Vorteil.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Verbindungen I zum Stabilisieren von Polyolefinen, insbesondere von Polyethylen, von Polycarbonaten, von Polyamiden, von Polyestern, von Polystyrol, von ABS und von Polyurethanen verwendet. Insbesondere können auch Folien aus den genannten Kunststoffen stabilisiert werden.

Für diese Anwendungsbereiche werden die Verbindungen in Konzentrationen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Kunststoffs, eingesetzt, bevorzugt in einer Konzentration von 0,02 bis 2 Gew.-%. Die Kombination mit anderen Stabilisatoren, beispielsweise Antioxidantien, Metalldesaktivatoren oder anderen Licht-

schutzmitteln sowie mit antistatischen oder flammhemmenden Mitteln, ist oft vorteilhaft. Besonders wichtige Costabilisatoren sind beispielsweise sterisch gehinderte Phenole sowie Phosphite, Phosphonite, Amine und Schwefelverbindungen.

Als geeignete Costabilisatoren kommen z.B. in Betracht:

Phenolische Antioxidationsmittel wie
2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol,
n-Octadecyl-ß-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenol)-propionat,
1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan,
1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol,
1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat,
1,3,5-Tris-[β-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionylethyl]-isocyanurat,
1,3,5-Tris-(2,6-di-methyl-3-hydroxy-4-tert.-butylbenzyl)-isocyanurat und
Pentaerythrit-tetrakis-[ß-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy)-propionat],

phosphorhaltige Antioxidantien wie
Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Distearylpentaerythritphosphit,
Tris-(2,4-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphit,
Tris-(2-tert.-butyl-4-methylphenyl)-phosphit,
Bis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit und
Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphit,

schwefelhaltige Antioxidantien wie
Dilaurylthiodipropionat,
Dimyristylthiodipropionat,
Distearylthiodipropionat,
Pentaerythrittetrakis-(ß-laurylthiopropionat) und
Pentaerythrittetrakis-(ß-hexylthiopropionat),

sterisch gehinderte Amine wie
Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat,
Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat,
Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester,
N,N'-Bis(formyl)-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,6-hexandiamin,
das Kondensationsprodukt von
1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure,
das Kondensationsprodukt von
N,N'-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl)-hexamethylendiamin und
4-tert.-Octylamino-2,6-dichlor,1,3,5-s-triazin,

Poly-[3-(Eicosyl/Tetracosyl)-1-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-pyrrolidin-2,5-dion],
Tris-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl)-nitrilotriacetat,
Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetracarbonsäure,
1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon),
die Kondensationsprodukte von
4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinen und Tetramethylolacetylendiharnstoffen sowie

2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole,
2-Hydroxybenzophenone,
Arylester von Hydroxybenzoesäuren,
α-Cyanozimtsäurederivate,
Nickelverbindungen oder
Oxalsäuredianilide.

Zur Vermischung der erfindungsgemäßen Verbindungen I, vor allem mit Kunststoffen, können alle bekannten Vorrichtungen und Methoden zum Einmischen von Stabilisierungsmitteln oder anderen Zusätzen in Polymere angewandt werden.

Die erfindungsgemäßen 2-Cyanacrylsäureester I zeichnen sich durch eine gute Verträglichkeit mit den üblichen Kunststoffarten und durch eine gute Löslichkeit und eine ausgezeichnete Verträglichkeit in den üblichen Lacksystemen aus. Sie haben in der Regel keine oder nur eine sehr geringe Eigenfarbe, sind bei den üblichen Kunststoff- und Lack-Verarbeitungstemperaturen stabil und nicht flüchtig und bewirken eine lange Schutzdauer der mit ihnen behandelten Materialien. Vor allem jedoch zeigen sie praktisch keine Migrationsneigung in Kunststoffen.

Die UV-Strahlung wird in drei Bereiche eingeteilt: den UV-A-Bereich (320-400 nm), den UV-B-Bereich (290-320 nm) und den UV-C-Bereich (200-290 nm). Der hochenergetische UV-C-Bereich wird überwiegend von der Ozonschicht absorbiert. Strahlung im UV-B-Bereich ist vor allem für die Entstehung von Sonnenbrand und Hautkrebs verantwortlich. Die UV-A-Strahlung bewirkt bei längerer Einwirkung sowohl die Hautbräunung, ist aber auch für die Alterung der Haut mitverantwortlich.

Wegen der günstigen Löslichkeitseigenschaften sowie der guten Absorptionseigenschaften, besonders im UV-A-Bereich, eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen besonders für Anwendungen im kosmetischen und dermatologischen Bereich. Auch zum Schutz kosmetischer Präparate wie Parfums, Cremes und Lotionen können die Verbindungen vorteilhaft eingesetzt werden. Besonders bevorzugt

sind Kombinationen mit Lichtschutzmitteln, die im UV-B-Bereich absorbieren. Für kosmetische Formulierungen werden die 2-Cyanacrylsäureester I in Konzentrationen von 0,05 bis 15-Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der kosmetischen Formulierung, eingesetzt.

Weitere organische Materialien, denen die erfindungsgemäßen Verbindungen vorteilhaft zugemischt werden, sind Arzneimittelformulierungen wie Pillen und Zäpfchen, photographische Aufzeichnungsmaterialien, insbesondere photographische Emulsionen, sowie Vorprodukte für Kunststoffe und Lacke.

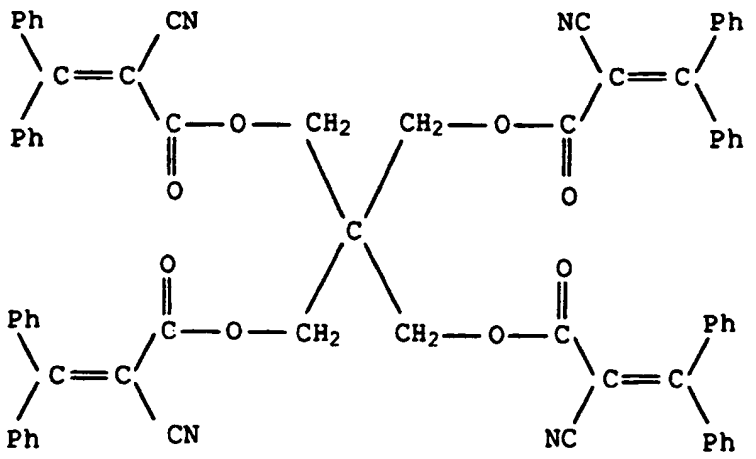
Beispiele

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

16,2 g (0,04 mol) 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propandioltetracyanoacetat wurden in 100 ml N,N-Dimethylformamid (DMF) gelöst und auf 80°C erhitzt. Dazu tropfte man unter leichtem Stickstoffstrom 29,6 g (0,16 mol) Benzophenonimin (97 gew.-%ig), gelöst in 25 ml DMF, über 2 h zu. Bis zum Ende der Ammoniakentwicklung erwärmte man auf ca. 110°C. Danach kühlte man ab und setzte 300 ml Ethanol zu. Das Produkt wurde zunächst ölig und unter längerem Rühren fest. Man saugte ab und wusch mit Ethanol.

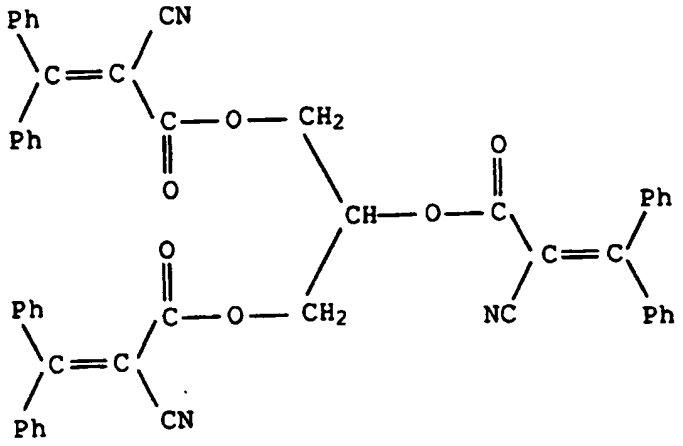
Man erhielt 37,5 g (88,4 %) der Theorie der Verbindung der Formel



vom Schmelzpunkt 123 bis 126°C (glasartig); UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 310 nm, ε = 50000.

Beispiel 2

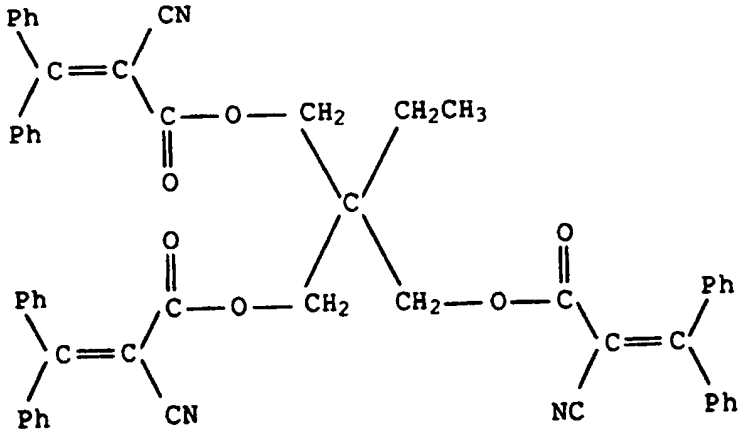
Die Verbindung der Formel



wurde in Analogie zu Beispiel 1 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester und Benzophenonimin hergestellt; Schmelzpunkt: 100 bis 104°C; UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 310 nm, ε = 36400.

Beispiel 3

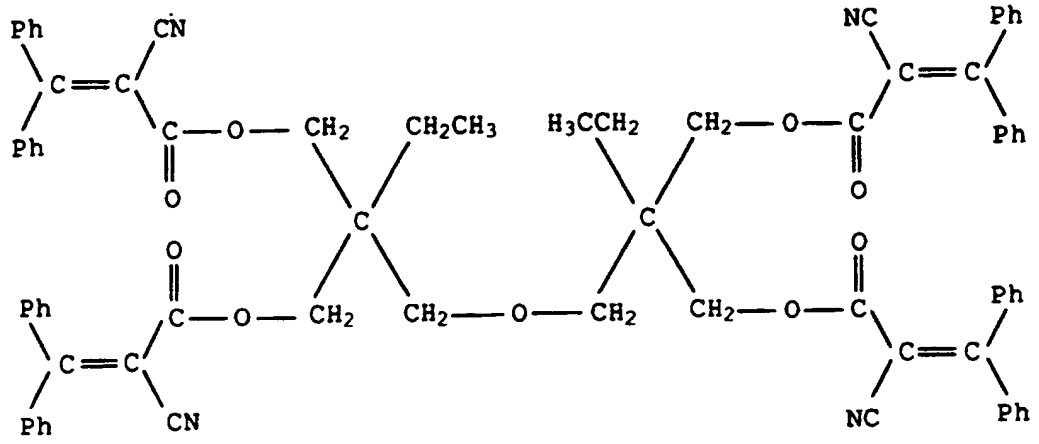
Die Verbindung der Formel



wurde in Analogie zu Beispiel 1 aus dem entsprechenden Cyansäureester und Benzophenonimin hergestellt; Schmelzpunkt: 92°C; UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 308 nm, ε = 36700.

Beispiel 4

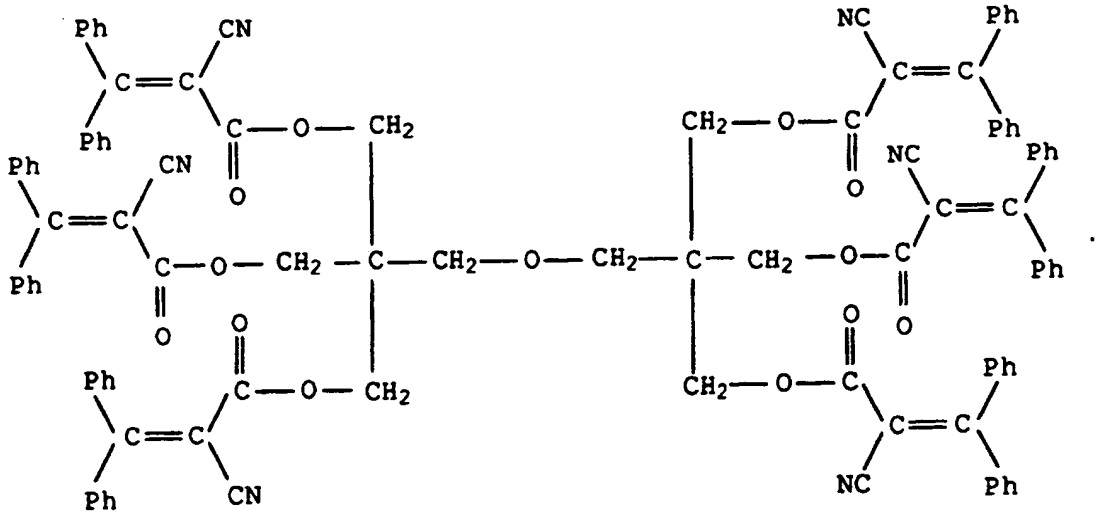
Die Verbindung der Formel



wurde in Analogie zu Beispiel 1 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester und Benzophenonimin hergestellt; Schmelzpunkt: 83 bis 95°C; UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 308 nm, ε = 51700.

Beispiel 5

Die Verbindung der Formel

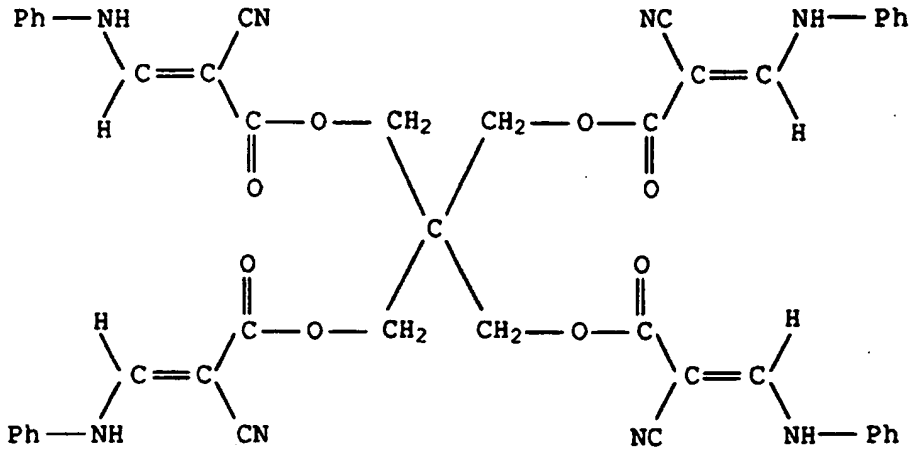


wurde in Analogie zu Beispiel 1 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester und Benzophenonimin hergestellt; Schmelzpunkt: 124 bis 128°C; UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 308 nm, ε = 76000.

Beispiel 6

30,3 g (0,075 mol) 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol-tetracyanoacetat wurden mit 29,8 g (0,32 mol) Anilin und 52 g (0,35 mol) Trimethylorthoformiat 6 h unter Rückfluß erhitzt. Danach gab man 80 ml Ethanol zu und kochte die Suspension noch 1 h unter Rückfluß. Danach saugte man heiß ab und wusch den Rückstand gut mit Ethanol.

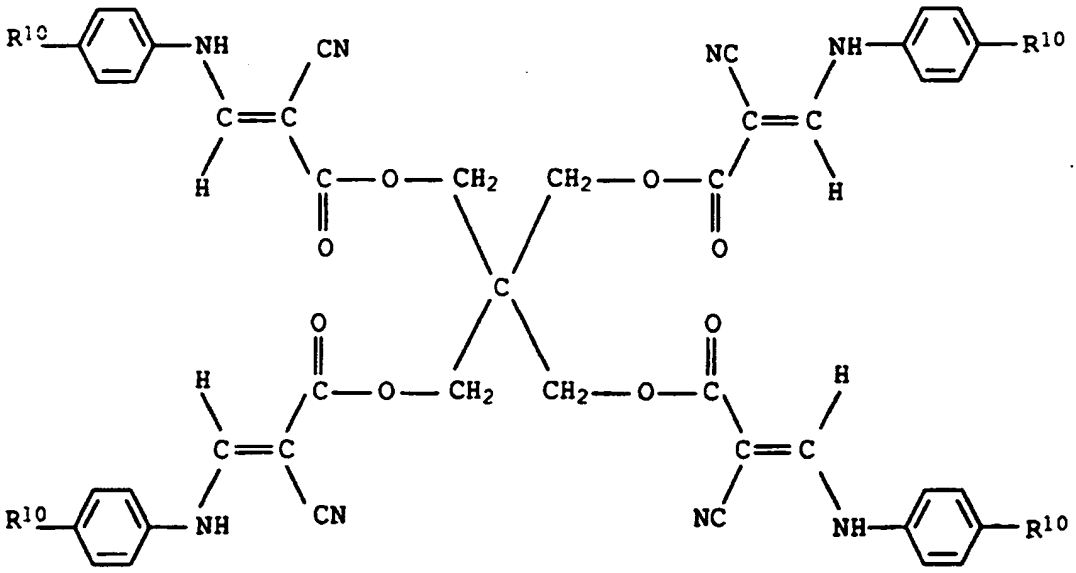
Man erhielt 55 g (90 % der Theorie) einer gelblichen Verbindung der Formel



vom Schmelzpunkt 298 bis 300°C; UV (DMSO): λ_{max} = 322 nm, ε = 98000 (DMSO = Dimethylsulfoxid).

Beispiele 7 und 8

Die Verbindung der Formel

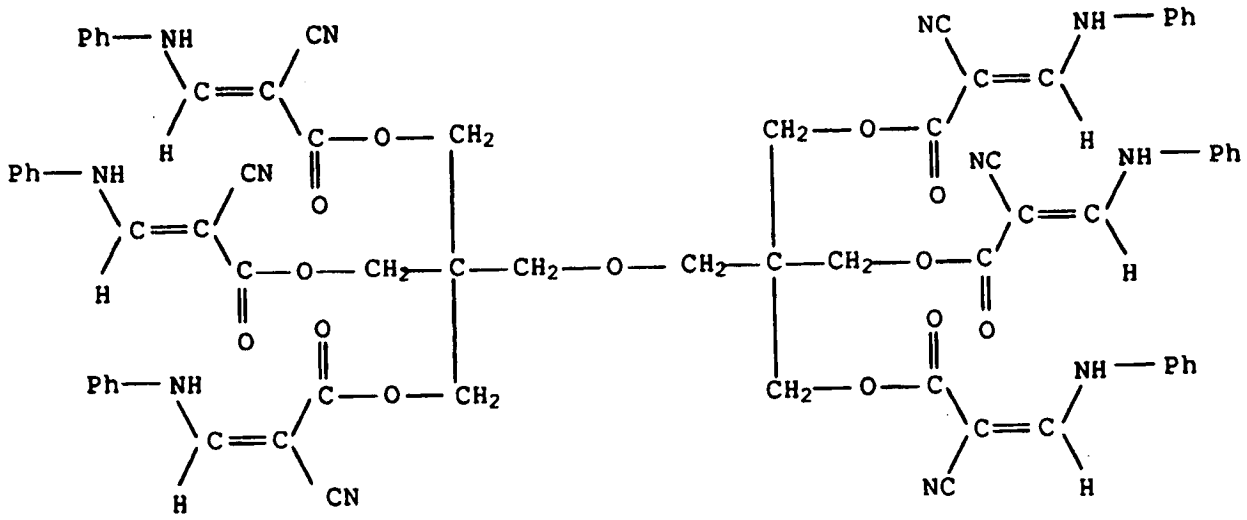


R^{10} = CH_3 (Beispiel 7) oder $COOCH_2CH_3$ (Beispiel 8)

wurden in Analogie zu Beispiel 6 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester, dem entsprechenden aromatischen Amin und Trimethylorthoformiat hergestellt; Schmelzpunkte: 321 bis 323°C (Beispiel 7) und 269 bis 273°C (Beispiel 8); UV (DMSO): λ_{max} = 326 nm (Beispiel 7) und 334 nm (Beispiel 8), ε = 99000 (Beispiel 7) und 150000 (Beispiel 8).

Beispiel 9

Die Verbindung der Formel

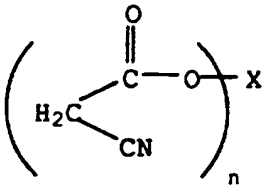


wurde in Analogie zu Beispiel 6 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester, Anilin und Trimethylorthoformiat hergestellt; Schmelzpunkt: 240 bis 248°C; UV (CH_2Cl_2):λ_{max} =320 nm; ε = 145000.

Beispiele 10-36

Allgemeine Herstellvorschrift für die Umsetzung von Cyanessigsäureestern IV mit Aldehyden (R^1 oder R^2 = Wasserstoff)

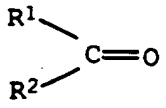
0,1 mol eines n-wertigen Cyanessigsäureesters IV,



IV

welcher durch Umsetzung von Cyanessigsäure mit dem entsprechenden n-wertigen Alkohol in bekannter Weise erhalten wurde,

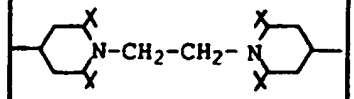
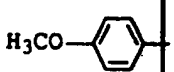
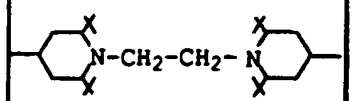
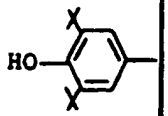
wurden mit 0,12 n mol eines Aldehyds Vb

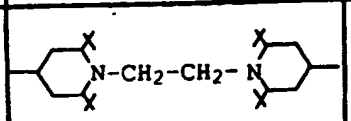
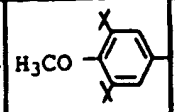
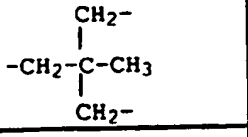
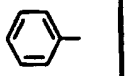
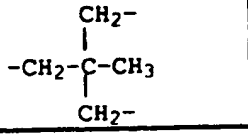
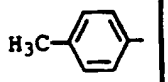
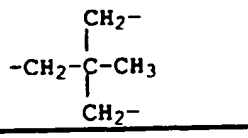
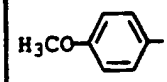
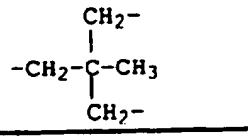
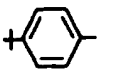
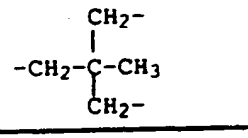
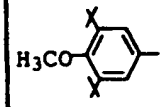
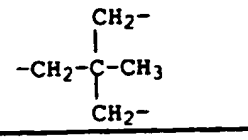
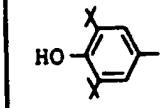
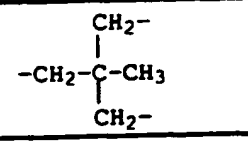
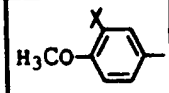
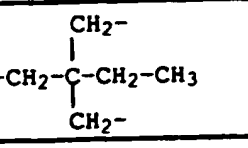
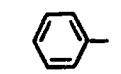
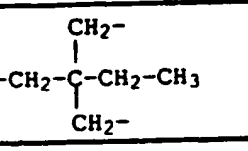
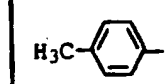
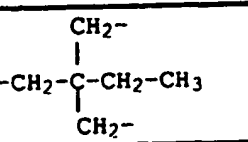
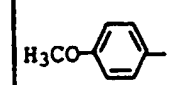
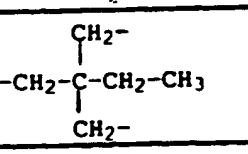
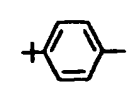


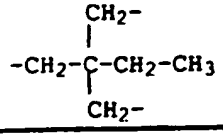
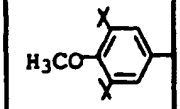
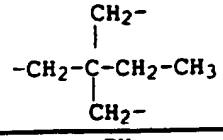
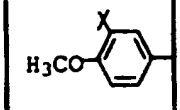
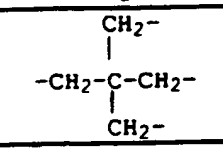
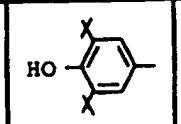
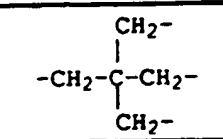
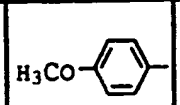
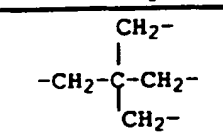
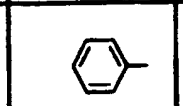
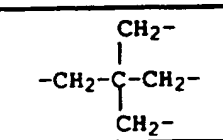
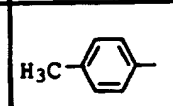
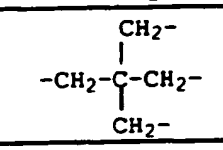
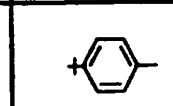
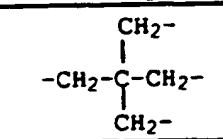
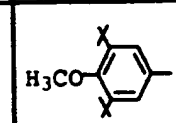
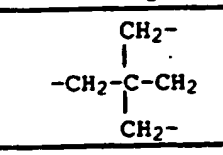
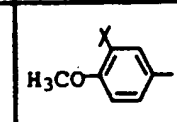
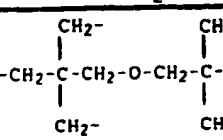
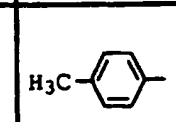
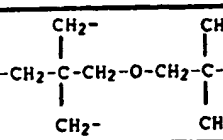
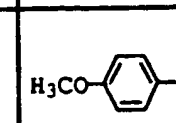
Vb

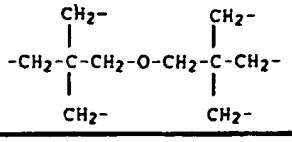
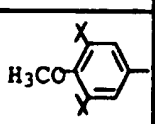
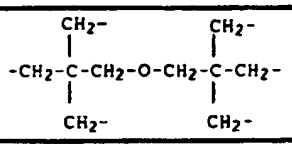
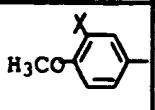
in 100 ml N,N-Dimethylacetammid in Gegenwart von 0,5 ml Piperidin und 0,3 ml Eisessig umgesetzt. Nach 3 Stunden bei 70°C wurde der Niederschlag abgetrennt, mit Methanol und Wasser gewaschen und getrocknet.

Die Einzelheiten dieser Versuche sowie die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen I sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Nr.	X	R^1 bzw. R^2	λ_{max} [nm]	molarer Extinktionskoeffizient ε [$l \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$]	Schmelzpunkt [°C]	Ausbeute [%]
10			342	57 000	>265	95
11			350	59 000	>265	70

Nr.	X	R^1 bzw. R^2	* λmax [nm]	molarer Extinktions-koeffizient ε [$l \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$]	Schmelz-punkt [°C]	Aus-beute [%]
12			336	47 000	>265	92
13			306	59 188	110-112	70
14			322	66 678	115-120	77
15			346	76 912	75-80	90
16			324	73 332	90-95	84
17			340	72 000	179-181	70
18			353	72 000	170-174	77
19			354	72 100	95-100	88
20			306	58 256	114-116	63
21			322	67 090	95-102	74
22			346	75 519	30-35	73
23			322	57 601	168-170	67

Nr.	X	R^1 bzw. R^2	* λmax [nm]	molarer Extinktions-koeffizient ε [$l \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$]	Schmelz-punkt [°C]	Aus-beute [%]
24			338	68 000	103-105	74
25			354	72 000	85-87	74
26			358	106 480	275-276	66
27			346	102 298	215-216	90
28			308	63 909	148-155	79
29			324	102 273	250	79
30			324	101 131	130-131	67
31			342	51 000	98-100	60
32			356	110 500	115-118	87
33			320	120 582	128-132	65
34			342	145 000	105-108	88

Nr.	X	R^1 bzw. R^2	* λmax [nm]	molarer Extinktions-koeffizient ε [$l \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$]	Schmelz-punkt [°C]	Aus-beute [%]
35			338	149 300	150-151	58
36			352	145 000	135-140	51

* UV-Messungen in CH_2Cl_2

Beispiel 37

Anwendungsbeispiel: Migrationstest in Polyethylen

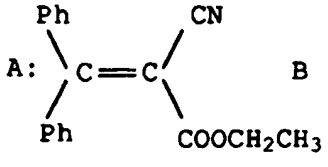
0,3 Gew.-% des nachfolgend angegebenen UV-Stabilisators wurden in Polyethylen durch zweimaliges Extrudieren bei 180°C Massetemperatur im Polymeren gelöst, danach wurde das Polymere granuliert und zu 100 µm dicken Folien geblasen.

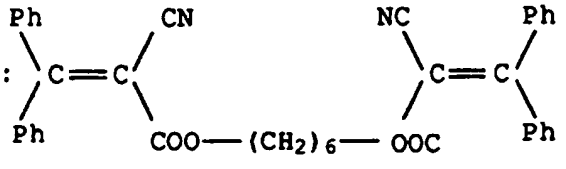
Nach zehntägiger Lagerung bei Raumtemperatur (20°C) oder im Ofen (50°C) wurde die Oberfläche der Folie visuell nach folgenden Kriterien beurteilt:

\+ kein Belag
o geringer Belag
\- starker Belag

Die nachfolgende Tabelle zeigt die verwendeten UV-Stabilisatoren und die Ergebnisse der Prüfungen:

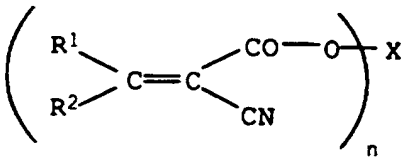
UV-Stabilisator	Lagerung bei 20°C	Lagerung bei 50°C
Verbindung aus Beispiel Nr. 1	+	+
Verbindung A (zum Vergleich)	o	-
Verbindung B (zum Vergleich)	-	-

A: 

B (gemäß(1)): 

Patentansprüche

1. 2-Cyanacrylsäureester der Formel I

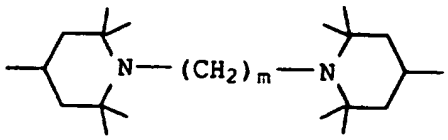


I

in der die Reste R^1 und R^2 Wasserstoff oder einen Rest mit einem iso- oder heterocyclischen Ringsystem mit mindestens einem iso- oder heteroaromatischen Kern bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R^1 oder R^2 von Wasserstoff verschieden sein muß,

n einen Wert von 2 bis 10 hat und

X für den Fall, daß n = 2 ist, einen Rest der Formel II

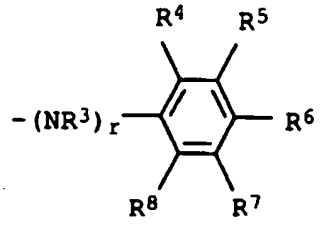


II

bedeutet, wobei m einen Wert von 2 bis 8 hat und

X für den Fall, daß n >2 ist, den Rest eines n-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols mit 3 - 20 C-Atomen bezeichnet, wobei ein cycloaliphatischer Rest auch 1 bis 2 Heteroatome enthalten kann und ein aliphatischer Rest durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome, Imino- oder C_1-C_4-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann.

2. 2-Cyanacrylsäureester nach Anspruch 1, in denen einer der Reste R^1 und R^2 einen Rest der Formel III



III

bedeutet, worin R^3 Wasserstoff oder C_1-C_{10}-Alkyl bedeutet, r für die Zahl 0 oder 1 steht und R^4 bis R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Mono(C_1-C_4-alkyl)amino, Di(C_1-C_4-alkyl)amino, Hydroxy, C_1-C_8-Acyl, C_1-C_8-Acyloxy, C_1-C_{18}-Alkoxy, C_1-C_{12}-Alkoxycarbonyl, C_3-C_6-Cycloalkyl oder C_3-C_6-Cycloalkoxycarbonyl bezeichnen.

3. 2-Cyanacrylsäureester nach Anspruch 1 oder 2, in denen R^3 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet.

4. 2-Cyanacrylsäureester nach den Ansprüchen 1 bis 2, in denen bis zu drei der Reste R^4 bis R^8 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Chlor, Cyano, Hydroxy, Acetyl, C_1-C_5-Alkoxy, C_1-C_8-Alkoxycarbonyl oder Cyclohexoxycarbonyl und die übrigen dieser Reste Wasserstoff bedeuten.

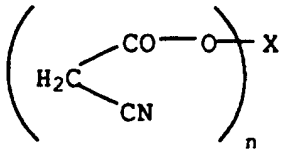
5. 2-Cyanacrylsäureester nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen R^6 eine Hydroxygruppe oder eine C_1-C_4-Alkoxygruppe bedeutet.

6. 2-Cyanacrylsäureester nach den Ansprüchen 1 bis 5, in denen R^5 und/oder R^7 Wasserstoff, Methyl oder tert.-Butyl bedeuten.

7. 2-Cyanacrylsäureester nach den Ansprüchen 1 bis 6, in denen r=0 ist.

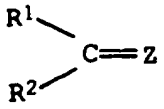
8. 2-Cyanacrylsäureester nach den Ansprüchen 1 bis 7, in denen X den Rest eines n-wertigen Polyols mit 3 bis 12 C-Atomen bedeutet, welcher in seinem linearen oder verzweigten Kohlenstoffgerüst durch bis zu 3 nichtbenachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann und n für eine Zahl von 3 bis 6 steht.

9. Verfahren zur Herstellung von 2-Cyanacrylsäureestern gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, in denen r = 0 ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Cyanessigsäureester der allgemeinen Formel IV



IV

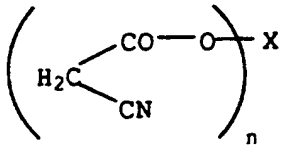
mit n mol einer Verbindung der allgemeinen Formel V



V

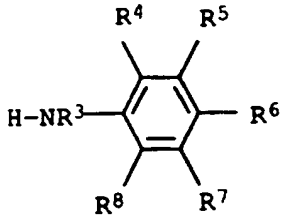
in der Z Sauerstoff oder NH bedeutet, unter den Bedingungen der Knoevenagel-Kondensation in einem polaren Lösungsmittel und in Gegenwart eines Katalysators umsetzt.

10. Verfahren zur Herstellung von 2-Cyanacrylsäureestern gemäß den Ansprüchen 2 bis 6 und 8, in denen r = 1 ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Cyanessigsäureester der allgemeinen Formel IV



IV

mit einem aromatischen Amin der Formel Va



Va

in Gegenwart von Trialkylorthoformiat umsetzt.

11. Verwendung der 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 als Lichtschutzmittel oder Stabilisatoren für organische Materialien.

12. Verwendung der 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 als Lichtschutzmittel oder Stabilisatoren in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen.

13. Verwendung der 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 als Lichtschutzmittel oder Stabilisatoren in Kunststoffen oder Lacken.

14. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisierte organische Materialien, welche 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des organischen Materials, eines oder mehrerer 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 enthalten.

15. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisierte kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, welche 0,01 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge dieser Zubereitungen, eines oder mehrerer 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 enthalten.

16. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisierte Kunststoffe und Lacke, welche 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Kunststoffs oder Lacks, eines oder mehrerer 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 enthalten.

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07C 255/23, 255/30, 255/41, C09K 15/16 — A3

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/15102

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Mai 1996 (23.05.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04312

(22) Internationales Anmeldedatum: 3. November 1995 (03.11.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 40 055.1	10. November 1994 (10.11.94)	DE
195 19 895.6	31. Mai 1995 (31.05.95)	DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: HOLDERBAUM, Martin [DE/DE]; Maudacher Strasse 366, D-67065 Ludwigshafen (DE). AUMÜLLER, Alexander [DE/DE]; Rieslingweg 25, D-67435 Neustadt (DE). TRAUTH, Hubert [DE/DE]; Milanstrasse 6, D-67373 Dudenhofen (DE). VOIT, Guido [DE/DE]; Zentgrafenstrasse 41, D-69198 Schriesheim (DE). SPERLING, Karin [DE/DE]; Im Kirchenstück 12, D-67433 Neustadt (DE). KRAUSE, Alfred [DE/DE]; Im Sankt-Klara-Klosterweg 2d, D-67346 Speyer (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

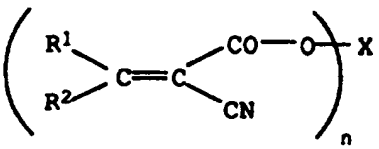
(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 25. Juli 1996 (25.07.96)

(54) Title: 2-CYANOACRYLIC ACID ESTERS

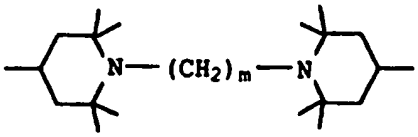
(54) Bezeichnung: 2-CYANACRYLSÄUREESTER

(57) Abstract

Described are 2-cyanoacrylic acid esters (I) in which the groups are defined as follows: R^1 and R^2 are hydrogen or a group with an isocyclic or heterocyclic ring system having at least one iso-aromatic or hetero-aromatic nucleus, whereby one of the groups R^1 and R^2 must be different from hydrogen, n is from 2 to 10, X in the case when n = 2 is a group of the formula (II) in which m is from 2 to 8, X in the case when n > 2 is an n-hydric aliphatic or cycloaliphatic polyol group with 3 to 20 C-atoms, whereby the cycloaliphatic polyol group may include 1 to 2 hetero-atoms and the aliphatic polyol group may include up to 8 non-adjacent oxygen atoms, sulphur atoms, imino groups or C_1-C_4 alkylimino groups in the carbon chain. Compounds of the formula (I) are suitable for use as light-protection agents.



(I)



(II)

(57) Zusammenfassung

Neue 2-Cyanacrylsäureester (I), wobei die Reste folgende Bedeutung haben: R^1 und R^2 Wasserstoff oder ein Rest mit einem iso- oder heterocyclischen Ringsystem mit mindestens einem iso- oder heteroaromatischen Kern, wobei einer der Reste R^1 oder R^2 von Wasserstoff verschieden sein muß, n = 2 bis 10, X für n = 2 ein Rest der Formel (II), wobei m = 2 bis 8 ist, X für n > 2 der Rest eines n-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols mit 3 - 20 C-Atomen, wobei ein cycloaliphatischer Rest auch 1 bis 2 Heteroatome enthalten kann und ein aliphatischer Rest durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome, Imino- oder C_1-C_4-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann. Die Verbindungen (I) dienen als Lichtschutzmittel.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int onal Application No
PCT/EP 95/04312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C255/23 C07C255/30 C07C255/41 C09K15/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07C C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,1 381 743 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 22 March 1965 ---	1-7,9-16
A	POLYMER SCIENCE U.S.S.R., vol. 15, no. 5, May 1974, pages 1165-1177, XP002002710 TEMCHIN, YU.I. ET AL.: "Study of photo-stabilizer efficiencies for polymers by accelerated methods" compound 27 --- -/--	1-7,9-16

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

3

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 May 1996	29. 05. 96

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Janus, S

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No
PCT/EP 95/04312

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 79, no. 21, 26 November 1973 Columbus, Ohio, US; abstract no. 126130k, BURMISTROVA, R.S. & POPOVA, Z.G.: "Cyano derivatives of acrylic acid" page 373; XP002002711 see abstract & SU,A,390 070 11 July 1973	1-7,9-16
A	WO,A,94 15907 (EUROTAX LIMITED ;DYATLOV VALERY ALEXANDROVICH (RU); KATZ GEORGY AR) 21 July 1994	1-7,9-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 494 (C-651), 8 November 1989 & JP,A,01 197464 (MATSUMOTO SEIYAKU KOGYO KK), 9 August 1989, see abstract	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 287 (C-314), 14 November 1985 & JP,A,60 133082 (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 16 July 1985, see abstract	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 267 (C-310), 24 October 1985 & JP,A,60 115676 (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 22 June 1985, see abstract	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8, no. 122 (C-227), 8 June 1984 & JP,A,59 036177 (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 28 February 1984, see abstract	1-16

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP/04312

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

For Further information, please see accompanying sheet./.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The different inventions are:

1. Claims 1-7 and 9-16 (in part): compounds of the general formula (I) in which n = 2 and X is a radical of formula II, a method for producing them and their use as light protectives or stabilizers;

2. Claims 1-7 and 9-16 (in part) and also 8: compounds of the general formula (I) in which n > 2 and X is the radical of a polyol, a method for producing them and their use as light protectives or stabilizers.

Reasoning

Prior art has disclosed a number of bis(2-cyanoacrylic acid esters) (cf. the citations in the partial report). The claimed subject matter therefore represents solutions to the following problems:

1. providing other bis(2-cyanoacrylic acid esters) and
2. providing 2-cyanoacrylic acid esters of multivalent alcohols.

Although these two groups of compounds are regarded as alternatives to the known compounds, they cannot be viewed as being linked by a single general inventive concept.

One should note also the PCT Examination Guidelines, Chapter III, paragraph 7.4a; in the present case there is no recognizable "essential structural element" for the entire formula (1).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int .onal Application No
PCT/EP 95/04312

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR-A-1381743	22-03-65	GB-A-	1048348	
WO-A-9415907	21-07-94	AU-B-	5714294	15-08-94
		CA-A-	2153342	21-07-94
		EP-A-	0682651	22-11-95
		PL-A-	310073	27-11-95
		AU-B-	5714194	15-08-94
		EP-A-	0682513	22-11-95
		WO-A-	9415590	21-07-94
		PL-A-	310072	27-11-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04312

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C255/23 C07C255/30 C07C255/41 C09K15/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07C C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,1 381 743 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 22.März 1965 ---	1-7,9-16
A	POLYMER SCIENCE U.S.S.R., Bd. 15, Nr. 5, Mai 1974, Seiten 1165-1177, XP002002710 TEMCHIN, YU.I. ET AL.: "Study of photo-stabilizer efficiencies for polymers by accelerated methods" Vgl. Verbindung 27 --- -/--	1-7,9-16

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

3

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10.Mai 1996	29.05.96
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	**Bevollmächtigter Bediensteter** Janus, S

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. .onales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04312

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 79, no. 21, 26.November 1973 Columbus, Ohio, US; abstract no. 126130k, BURMISTROVA, R.S. & POPOVA, Z.G.: "Cyano derivatives of acrylic acid" Seite 373; XP002002711 siehe Zusammenfassung & SU,A,390 070 11.Juli 1973	1-7,9-16
A	WO,A,94 15907 (EUROTAX LIMITED ;DYATLOV VALERY ALEXANDROVICH (RU); KATZ GEORGY AR) 21.Juli 1994	1-7,9-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 494 (C-651), 8.November 1989 & JP,A,01 197464 (MATSUMOTO SEIYAKU KOGYO KK), 9.August 1989, siehe Zusammenfassung	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 287 (C-314), 14.November 1985 & JP,A,60 133082 (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 16.Juli 1985, siehe Zusammenfassung	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 267 (C-310), 24.Oktober 1985 & JP,A,60 115676 (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 22.Juni 1985, siehe Zusammenfassung	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8, no. 122 (C-227), 8.Juni 1984 & JP,A,59 036177 (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 28.Februar 1984, siehe Zusammenfassung	1-16

3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I...ernationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/04312

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 1 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil Sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

Fuer weitere Informationen bitte siehe Beiblatt ./.

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Internationale Recherchenbehörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.

☒ Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN PCT/ISA/

Die verschiedenen Erfindungen sind :

1. Ansprüche 1-7 und 9-16 (teilweise) : Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in der n = 2 und X einen Rest der Formel II ist, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, und ihre Verwendung als Lichtschutzmittel oder Stabilisatoren;
2. Ansprüche 1-7 und 9-16 (teilweise), sowie 8 : Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in der n > 2 und X den Rest eines Polyols ist, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, und ihre Verwendung als Lichtschutzmittel oder Stabilisatoren.

Begründung

Im Stand der Technik sind mehrere Bis(2-cyanacrylsäureester) bekannt (vgl. die im Teilbericht zitierten Entgegenhaltungen). Der beanspruchte Gegenstand stellt daher Lösungen zu den folgenden Aufgaben :

1. Bereitstellung weiterer Bis(2-cyanacrylsäureester), und
2. Bereitstellung von 2-Cyanacrylsäureester mehrwertiger Alkoholen.

Obwohl diese beiden Gruppen von Verbindungen als Alternative zu den bekannten Verbindungen angesehen werden können, können sie nicht als mit einer einzelnen, allgemeinen erfinderischen Idee verbunden angesehen werden.

Es wird ebenfalls auf die PCT Richtlinien für die Prüfung, Kapitel III, Absatz 7.4a hingewiesen : im vorliegenden Fall kann kein "wesentliches Strukturelement" für die ganze Formel (I) anerkannt werden.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. onales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04312

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR-A-1381743	22-03-65	GB-A-	1048348	
WO-A-9415907	21-07-94	AU-B-	5714294	15-08-94
		CA-A-	2153342	21-07-94
		EP-A-	0682651	22-11-95
		PL-A-	310073	27-11-95
		AU-B-	5714194	15-08-94
		EP-A-	0682513	22-11-95
		WO-A-	9415590	21-07-94
		PL-A-	310072	27-11-95